

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09099218 A**

(43) Date of publication of application: **15.04.97**

(51) Int. Cl

B01D 53/86

B01J 35/04

B21D 47/00

B23K 20/00

F01N 3/28

(21) Application number: **07258014**

(22) Date of filing: **04.10.95**

(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor:
OTA HITOSHI
YAMANAKA MIKIO
OTANI TADAYUKI
FUKAYA MASUHIRO
KASUYA MASAYUKI

**(54) DIFFUSION-JOINED METALLIC CARRIER FOR
CATALYST HAVING HIGH BONDING
STRENGTH AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To diffusion-join all contact parts in a metallic carrier made of Ti and/or Nb added ferritic stainless steel and obtd. by superposing flat foil and corrugated foil and winding them or alternately laminating plural sheets of flat foil and corrugated foil and inserting the resultant honeycomb body into an outer tube.

SOLUTION: This carrier contains a specified amt. of Ti and/or Nb, satisfied $[Nb]+2[Ti]28[C]+48/7[N]+3[S]+6[O]+0.1$ and has diffusion-joined contact parts or further contains a specified amt. of a rare earth element and satisfies $[Nb]+2[Ti]28[C]+48/7[N]+0.1$. This carrier preferably has a diffusion-joined middle tube between the outer tube and honeycomb body, and the outer tube, honeycomb body and middle tube and preferably different from one another in the concn. of Cr

and/or Al by a specified value. At the time of production, the degree of vacuum, the surface roughness of each foil and the contact width of the foil are limited and producing processes can be simplified by extensively adopting diffusion joining.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-99218

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B C
B 0 1 J 35/04	3 2 1		B 0 1 J 35/04	3 2 1 A
B 2 1 D 47/00			B 2 1 D 47/00	C
B 2 3 K 20/00	3 1 0		B 2 3 K 20/00	3 1 0 L
				3 1 0 G
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-258014

(22) 出願日 平成7年(1995)10月4日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 太田 仁史

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(72) 発明者 山中 幹雄

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 大谷 忠幸

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 矢葺 知之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 T i および／または N b 添加フェライト系ステンレス鋼からなり、平箔と波箔を重ねて巻回し、または交互に積層したハニカム体が外筒に嵌入されたメタル担体において、各接触部をいずれも拡散接合する。

【解決手段】 T i および／または N b を特定量含み、 $[N b] + 2 [T i] \leq 8 [C] + 48 / 7 [N] + 3 [S] + 6 [O] + 0.1$ を満足し、かつ各接触部が拡散接合されている担体。さらに希土類元素を特定量含み、 $[N b] + 2 [T i] \leq 8 [C] + 48 / 7 [N] + 0.1$ を満足する担体。外筒とハニカム体の間に中間筒が拡散接合されているのが好ましい。さらに、外筒、ハニカム体および中間筒の、C r および／または A l に特定量の濃度差を有するのが好ましい。また、真空度、箔表面粗さ、箔接触幅を限定した製造法。

【効果】 拡散接合の全面採用による製造工程の簡易化。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェライト系ステンレス鋼からなり、平箔と波箔が重ねて渦巻状に巻回され、または交互に積層されたハニカム体が、外筒に嵌入されて形成されたメタ

$$[Nb] + 2[Ti] \leq 8[C] + 48/7[N] + 3[S] + 6[O] + 0.1$$

ただし、 $[Nb]$ 、 $[Ti]$ 、 $[C]$ 、 $[N]$ 、

$[S]$ 、 $[O]$ は、それぞれ Nb 、 Ti 、 C 、 N 、 S 、 O の含有量（重量％）かつ、前記平箔、波箔、および外筒の各接触部が拡散接合により接合されていることを特徴とする強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体。

【請求項2】 フェライト系ステンレス鋼からなり、平

$$[Nb] + 2[Ti] \leq 8[C] + 48/7[N] + 0.1$$

ただし、 $[Nb]$ 、 $[Ti]$ 、 $[C]$ 、 $[N]$ は、それぞれ Nb 、 Ti 、 C 、 N の含有量（重量％）かつ、前記平箔、波箔、および外筒の各接触部が拡散接合により接合されていることを特徴とする強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体。

【請求項3】 外筒とハニカム体の間に、フェライト系ステンレス鋼からなる中間筒が嵌入され、該中間筒が外筒およびハニカム体と拡散接合されていることを特徴とする請求項1または2記載の強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体。

【請求項4】 Cr 含有量と Al 含有量の一方または双方が、外筒を構成するステンレス鋼よりもハニカム体を構成するステンレス鋼の方が大であり、該含有量の差は、重量％にて、 Cr については1.0％以上、 Al については0.5％以上であることを特徴とする請求項1または2記載の強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体。

【請求項5】 Cr 含有量と Al 含有量の一方または双方が、外筒を構成するステンレス鋼よりも中間筒を構成するステンレス鋼の方が大であり、かつ中間筒を構成するステンレス鋼よりもハニカム体を構成するステンレス鋼の方が大であり、該各含有量の差は、重量％にて、 Cr については1.0％以上、 Al については0.5％以上であることを特徴とする請求項3記載の強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体。

【請求項6】 請求項1または2記載のメタル担体の製造に際し、平箔と波箔を重ねて渦巻状に巻回し、または交互に積層してハニカム体を形成し、該ハニカム体を外筒に嵌入し、真空度 9×10^{-4} Torr 以下の高真空中で拡散接合することを特徴とする強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体の製造方法。

【請求項7】 請求項1または2記載のメタル担体の製造に際し、平箔と波箔の表面粗さを、平均粗さ（ Ra ）で0.001 μm 以上0.2 μm 以下とし、該平箔と該波箔を重ねて渦巻状に巻回し、または交互に積層してハニカム体を形成し、該ハニカム体を外筒に嵌入して拡散

* ル担体において、前記ステンレス鋼が、重量％にて、 $Ti : 0.02 \sim 0.3\%$ と $Nb : 0.04 \sim 0.4\%$ の一方または双方を含有するとともに、各成分の含有量が

(1) 式の関係を満足し、

(1)

※ 箔と波箔が重ねて渦巻状に巻回され、または交互に積層されたハニカム体が、外筒に嵌入されて形成されたメタル担体において、前記ステンレス鋼が、重量％にて、 $Ti : 0.02 \sim 0.3\%$ と $Nb : 0.04 \sim 0.4\%$ の一方または双方、および Y を含む希土類元素の合計：

0.005 \sim 0.2% を含有するとともに、各成分の含有量が (2) 式の関係を満足し、

(2)

★ 接合することを特徴とする強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体の製造方法。

【請求項8】 平箔と波箔の接触幅が30 μm 以上となる波形状の波箔を用いることを特徴とする請求項7記載の強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種内燃機関の排ガス浄化用等に好適な、強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体、およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 自動車、ボイラー、発電用など各種内燃機関の排ガス浄化用触媒の担体として、耐熱ステンレス鋼製の外筒に、同ステンレス鋼製のハニカム体を嵌入したメタル担体が、近年、多用されるようになってきた。ハニカム体は、厚さ50 μm 程度の帯状の平箔と、該平箔をコルゲート加工した帯状の波箔とを、重ねて渦巻状に巻回して形成されたものや、平板状の両箔を交互に積層して形成されたもの等が使用されている。

【0003】 ステンレス鋼としては、ハニカム体には、高温排ガス雰囲気での耐酸化性に優れた $Fe-20\%Cr-5\%Al$ 等、 $Fe-Cr-Al$ 系のフェライト系ステンレス鋼が多く採用され、外筒には、 Al 無添加のフェライト系ステンレス鋼も採用されている。また、添加元素により各種特性の改善が図られたもの、例えば、加工性向上等のため Ti が添加されたもの、高温強度向上等のため Nb が添加されたもの、耐酸化性をより向上させる等のため、 La 、 Ce 等の希土類元素が添加されたものが知られている。

【0004】 このようなメタル担体は、従来のセラミック製担体に比べて熱容量が小さいので、触媒が作用する温度に早く加熱され、エンジン始動初期の排ガス浄化能力が優れている。また、ハニカム体の壁が薄い金属箔からなるので、排気抵抗が小さく、エンジン出力の損失が



少ない。さらに、温度の上下が激しい排ガス環境下においても、耐久性に優れている等、多くの利点を有している。

【0005】メタル担体の製造に際しては、上記ハニカム体を外筒に嵌入し、ハニカム体と外筒の接触部が接合される。また、ハニカム体も、平箔と波箔の接触部が接合される。接合手段としては、ろう付け、電子ビーム溶接、レーザ溶接、抵抗溶接、拡散接合等が知られている。そして、接合の不十分な箇所があると、使用中に剥離し、メタル担体が破損するので、上記各接触部は確実に接合されていなければならない。したがって、材料に応じた適正な接合手段が採用されている。

【0006】上記接合手段のうち、ろう付けはろう材が高価であるうえ、バインダ塗布、ろう材付着、真空加熱といった多くの工程を要し、製造コストも高くなる。電子ビーム溶接およびレーザ溶接は、高価な設備を要する。また、抵抗溶接は生産性が低く、量産には不向きである。これに対して、拡散接合は、接合面を清浄にした後、真空加熱炉等に装入し、非酸化性雰囲気中で加熱するので、比較的簡単な工程で行うことができ、その全面的な採用が検討されている。

【0007】しかし、上記のようなステンレス鋼を拡散接合するには、真空中で高温長時間の加熱が必要である。厚さ50μm程度の平箔と波箔を拡散接合して、ハニカム体を製造するには、たとえば1250℃で90分の加熱が行われる。また、ハニカム体と外筒を拡散接合してメタル担体を製造するには、外筒の肉厚が、たとえば1.5mmと、箔厚50μmに比べて厚いため、たとえば1250℃で120分といったさらに長時間の加熱が必要とされ、生産性およびエネルギー消費の両面で不利であった。このため、従来、箔同士を接合してハニカム体を製造する際には拡散接合を行い、ハニカム体と外筒を接合する際にはろう付けを行うのが一般的であった。

【0008】なお、拡散接合によるハニカム体の製造に関し、平箔と波箔の接合不良に起因する接合強度不足の対策が、特開平5-123581号公報に提案されている。すなわち、平箔と波箔とを重ねて巻回し、真空中で高温保持して両箔を拡散接合する方法において、平箔を構成する材料組成と波箔を構成する材料組成とを異にすることで、両箔間の金属成分の濃度差により、相互拡散を促進させる方法である。具体的には、Fe-20Cr *

$$[Nb] + 2[Ti] \leq 8[C] + 4.8/7[N] + 3[S] + 6[O] + 0.1 \quad (1)$$

ただし、[Nb]、[Ti]、[C]、[N]、[S]、[O]は、それぞれNb、Ti、C、N、S、Oの含有量(重量%)かつ、前記平箔、波箔、および外筒の各接触部が拡散接合により接合されていることを特徴とする強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体である。

【0013】第2発明は、フェライト系ステンレス鋼か ※50



*-5Al-0.06Yの波箔と、Fe-20Cr-5Al-0.06Y-0.1Tiの平箔を拡散接合した例が示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】フェライト系ステンレス鋼製メタル担体の製造に際し、接合を全面的に拡散接合により行う技術の確立が切望されている。平箔と波箔の拡散接合を促進させてハニカム体を製造する技術に関しては、上記特開平5-123581号公報の技術があるが、本発明者らの実験によると、Tiのみの濃度差だけでは不十分であった。ハニカム体と外筒を拡散接合する技術に関しては、接合不良に起因して、安定した接合強度が得られず、未解決の問題が残されている。特に、TiあるいはNbを添加した材料では、拡散接合が困難であった。

【0010】本発明者らは、TiやNbを添加した材料での拡散接合性の低下の原因を解析した結果、これらの材料では、真空熱処理時に、表面にTiやNbが析出し、その一部は炭化物となり、また一部は窒化物や酸化物となるなどして、金属同士の接触を妨げることに起因することを知見した。

【0011】しかし本発明は、各種内燃機関の排ガス浄化用等を使用される触媒用メタル担体であって、TiとNbの一方または双方を添加したフェライト系ステンレス鋼からなり、平箔と波箔が重ねて渦巻状に巻回され、または交互に積層されたハニカム体が、外筒に嵌入されて形成されたメタル担体において、平箔、波箔、および外筒の各接触部が、いずれも拡散接合により接合されており、接合不良による接合強度不足が解消された触媒用メタル担体、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明の第1発明は、フェライト系ステンレス鋼からなり、平箔と波箔が重ねて渦巻状に巻回され、または交互に積層されたハニカム体が外筒に嵌入されて形成されたメタル担体において、前記ステンレス鋼が、重量%にて、Ti:0.02~0.3%とNb:0.04~0.4%の一方または双方を含有するとともに、各成分の含有量が(1)式の関係を満たし、

$$(1)$$

※らなり、平箔と波箔が重ねて渦巻状に巻回され、または交互に積層されたハニカム体が外筒に嵌入されて形成されたメタル担体において、前記ステンレス鋼が、重量%にて、Ti:0.02~0.3%とNb:0.04~0.4%の一方または双方、およびYを含む希土類元素の合計:0.005~0.2%を含有するとともに、各成分の含有量が(2)式の関係を満たし、



$$[Nb] + 2 [Ti] \leq 8 [C] + 48/7 [N] + 0.1 \quad (2)$$

ただし、[Nb]、[Ti]、[C]、[N]は、それぞれNb、Ti、C、Nの含有量（重量%）かつ、前記平箔、波箔、および外筒の各接触部が拡散接合により接合されていることを特徴とする強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体である。

【0014】第1発明および第2発明において、外筒とハニカム体の間に、フェライト系ステンレス鋼からなる中間筒が嵌入され、該中間筒が外筒およびハニカム体と拡散接合されていることが好ましい。さらに、Cr含有量とAl含有量の一方または双方が、外筒を構成するステンレス鋼よりもハニカム体を構成するステンレス鋼の方が大であり、該含有量の差は、重量%にて、Crについては1.0%以上、Alについては0.5%以上であることが好ましい。また、Cr含有量とAl含有量の一方または双方が、外筒を構成するステンレス鋼よりも中間筒を構成するステンレス鋼の方が大であり、かつ中間筒を構成するステンレス鋼よりもハニカム体を構成するステンレス鋼の方が大であり、該各含有量の差は、重量%にて、Crについては1.0%以上、Alについては0.5%以上であることが好ましい。

【0015】第3発明は、第1発明または第2発明のメタル担体の製造に際し、平箔と波箔を重ねて渦巻状に巻回し、または交互に積層してハニカム体を形成し、該ハニカム体を外筒に嵌入し、真空度 9×10^{-4} Torr以下の高真空下で拡散接合することを特徴とする強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体の製造方法である。

【0016】第4発明は、第1発明または第2発明のメタル担体の製造に際し、平箔と波箔を重ねて渦巻状に巻回し、または交互に積層してハニカム体を形成し、該ハニカム体を外筒に嵌入し、真空度 9×10^{-4} Torr以下の高真空下で拡散接合することを特徴とする強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体の製造方法である。

$$[Nb] + 2 [Ti] \leq 8 [C] + 48/7 [N] + 3 [S] + 6 [O] + 0.1 \quad (1)$$

ただし、[Nb]、[Ti]、[C]、[N]、[S]、[O]は、それぞれ、Nb、Ti、C、N、S、Oの含有量（重量%）である。

【0019】Tiは、箔および管の製造性向上のために添加する。ステンレス鋼箔は、ホットコイルを冷間圧延し焼鈍した冷延鋼帯を、さらに箔圧延機で、 $50 \mu\text{m}$ あるいはそれ以下の厚さに冷間圧延して製造される。また、外筒はステンレス鋼管から製造され、該管は、前記冷延鋼帯をシーム溶接して製造される。フェライト系ステンレス鋼においては、ホットコイルの靱性が劣るため、冷間圧延性に問題が生じる場合がある。したがって、Tiを0.02%以上添加することで、固溶C、Nを固定し、ホットコイルの靱性を改善する。しかし、過剰に添加すると、粗大なTi析出物を形成して熱間加工性が劣化し、またホットコイルの靱性がかえって劣化するので、0.3%以下とする。なお、ホットコイルを焼鈍すれば靱性は改善されるので、その場合は、Ti無添加とすることもできる。

【0020】Nbは、ホットコイルの靱性を改善するとともに、メタル担体の高温強度向上のために添加する。

* タル担体の製造に際し、平箔と波箔の表面粗さを、平均粗さ(Ra)で $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $0.2 \mu\text{m}$ 以下とし、該平箔と該波箔を重ねて渦巻状に巻回し、または交互に積層してハニカム体を形成し、該ハニカム体を外筒に嵌入して拡散接合することを特徴とする強固な接合強度を有する拡散接合された触媒用メタル担体の製造方法である。第4発明において、平箔と波箔の接触幅が $30 \mu\text{m}$ 以上となる波形状の波箔を用いることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明におけるメタル担体は、フェライト系ステンレス鋼からなり、図1に示すように、ハニカム体1が、外筒2に嵌入されて形成され、ハニカム体1は、ステンレス鋼箔3の壁で仕切られた多数の通気孔4を有している。ハニカム体1は、図2に示すように、帯状の平箔5と波箔6を重ね、平箔5にバックテンションをかけながら、軸7の回りに渦巻状に巻回して形成されるか、または、図3に示すように、平板状の平箔5と波箔6を交互に積層してされる。波箔6は、平箔5をコルゲート加工して形成することができる。

【0018】本発明の第1発明は、上記のようなメタル担体におけるフェライト系ステンレス鋼が、重量%にて、Ti:0.02~0.3%とNb:0.04~0.4%の一方または双方を含有するとともに、各成分の含有量が(1)式の関係を満足し、かつ、平箔、波箔、および外筒の各接触部が、拡散接合により接合されている。

※ともに、メタル担体の高温強度向上のために添加する。Nbを0.04%以上添加することで、炭窒化物析出により、高温での耐力が向上する。しかし、過剰に添加すると、Nb系金属間化合物を形成して、熱間加工性およびホットコイルの靱性が劣化するので、0.4%以下とする。なお、メタル担体の使用環境が、さほどの高温強度を必要としない場合は、Nb無添加とすることもできる。

【0021】また、TiとNbを上記範囲で複合添加すると、Ti系炭窒化物の微細析出とNbの固溶とによって、メタル担体の高温強度が安定してより向上する。そして、高温長時間の加熱によっても、金属組織がほとんど変化しないので、高温強度の経時低下が抑制される。

【0022】ところで、上記のようにTiとNbの一方または双方を添加した場合、拡散接合で接合不良が生じることがあった。そこで、本発明の第1発明では、TiおよびNbの含有量を、C、N、S、Oの含有量との関係で、(1)式を満足する範囲とすることにより、接合不良の問題を解決した。



【0023】TiとNbの一方または双方が過剰に添加されていると、ステンレス鋼の表面に炭窒化物等が析出して、拡散接合時、各原子の相互拡散が阻害され、接合不良が生じた。炭素源および窒素源としては、ステンレス鋼中の固溶炭素および窒素のほか、拡散接合時の加熱炉雰囲気中に微量存在する炭素および窒素もあるが、TiとNbの添加量を(1)式を満足する範囲とすることで、表面での炭窒化物等の析出が抑えられ、問題が解決された。

*

$$[Nb] + 2[Ti] \leq 8[C] + 48/7[N] + 0.1 \quad (2)$$

ただし、[Nb]、[Ti]、[C]、[N]は、それぞれNb、Ti、C、Nの含有量(重量%)である。

【0025】第2発明においては、TiとNbの一方または双方を、上記第1発明と同様の理由で添加し、さらに、Yを含む希土類元素を添加する。ここで、希土類元素は、分離されたLa、Ce等のほか、Ln(ランタノイド)と呼ばれる分離精製されてない軽希土類元素の集合体(ミッシュメタル)を含む。これらの希土類元素は、単独または複合で添加し、メタル担体が、特に950℃以上で使用される場合の耐高温酸化性向上のため、添加量を合計で0.005%以上とする。しかし、過剰に添加すると、耐酸化性が低下するとともに、熱間加工性が悪化するので、0.2%以下とする。

【0026】そして、第2発明においては、TiとNbの一方または双方の添加量を(2)式の範囲とすることで、TiやNbの炭窒化物等がステンレス鋼表面に析出するのが抑制され、拡散接合における接合不良の問題が解決される。なお、第2発明では、Yを含む希土類元素が上記範囲添加されているので、第1発明と異なり、鋼中のSおよびOの影響がなくなる。

【0027】上記第1発明および第2発明において、フェライト系ステンレス鋼のその他の成分は、ハニカム体にはAl添加材、外筒にはAl添加材あるいはAl無添加材で、通常使用されている範囲のものとしてすることができる。すなわち、Crは、11%未満では、メタル担体としての基本的な耐食性および耐酸化性が不足し、30%超では、ホットコイルの靱性が低下し製造性が損なわれるので、11~30%とする。

【0028】Alは、Al₂O₃皮膜の形成により、メタル担体の耐高温酸化性を向上させるため、ハニカム体を構成するステンレス鋼には1%以上添加する。6%超では、ホットコイルの靱性が低下し製造性が損なわれるほか、熱膨張係数が大きくなり、触媒担体としての使用時、加熱と冷却の繰返しによる熱疲労が問題となる。したがって、1~6%とする。しかし、外筒は高温の排ガスに接しないか、あるいは接する機会が少ないので、Al無添加の材料を採用することもできる。

【0029】Cは不可避免的不純物として混入するが、0.05%超ではホットコイルの靱性が低下するので、その上限を0.05%とする。Nも不可避免的不純物とし

【0024】つぎに、本発明の第2発明は、上記のようなメタル担体におけるフェライト系ステンレス鋼が、重量%にて、Ti:0.02~0.3%とNb:0.04~0.4%の一方または双方、およびYを含む希土類元素の合計:0.005~0.2%を含有するとともに、各成分の含有量が(2)式の関係を満足し、かつ、平箔、波箔、および外筒の各接触部が、拡散接合により接合されている。

※で混入するが、0.03%超ではホットコイルの靱性が低下するので、その上限を0.03%とする。

【0030】Siも不可避免的不純物で、1%超ではAl₂O₃皮膜の生成に障害が生じ、ホットコイルの靱性にも悪影響を及ぼすので、その上限を1%とする。Mnも不可避免的不純物で、1%超ではホットコイルの靱性が劣化するので、その上限を1%とする。

【0031】Pも不可避免的不純物ながら、希土類元素を添加した場合は、Pを高めにすることにより、熱間加工性が向上する。さらに、0.05%超ではホットコイルの靱性が劣化するので、その上限を0.05%とする。Sも不可避免的不純物で、0.01%超では耐酸化性に悪影響を及ぼすので、その上限を0.01%とする。

【0032】このような第1発明および第2発明のメタル担体は、平箔と波箔との接触部、およびハニカム体と外筒の接触部とともに拡散接合により、同時に接合して製造することができ、十分な接合強度を有している。拡散接合の手段としては、真空炉等の非酸化性雰囲気炉で加熱する方法を採用できる。なお、従来、Fe-Cr-Al系のフェライト系ステンレス鋼からなるメタル担体において、拡散接合の際、加熱雰囲気中の微量酸素と鋼中のAlが反応して、Al₂O₃皮膜が生成し、拡散が阻害されるおそれがあったが、本発明では、各接触部が密着しているうえ、上記のように、各接触部の界面にはTiやNbの炭窒化物等の表面への析出が抑制されているので、Al₂O₃皮膜による接合不良の問題は生じない。

【0033】つぎに、第1発明および第2発明において、外筒とハニカム体の間に、フェライト系ステンレス鋼からなる中間筒が嵌入され、該中間筒が外筒およびハニカム体と拡散接合されていることが好ましい。中間筒の材料としては、上記Al添加材、あるいはAl無添加材を採用できる。中間筒は、図4の各展開図例に示すように、切込み9を有しており、図5に示すように、ハニカム体1と外筒2の間に嵌入したとき、中間筒8がばね作用をなす。

【0034】このため、外筒2と中間筒8、中間筒8とハニカム体1、さらにはハニカム体1の平箔5と波箔6の各接触部において、接触面圧が高まり密着性が向上する。したがって、これを非酸化性雰囲気中で加熱し、拡散



接合して得られる第1発明および第2発明のメタル担体は、接合強度がより向上したものである。

【0035】さらに、第1発明および第2発明において、Cr含有量とAl含有量の一方または双方が、外筒を構成するステンレス鋼よりもハニカム体を構成するステンレス鋼の方が大であり、該含有量の差は、重量%にて、Crについては1.0%以上、Alについては0.5%以上であることが好ましい。このような本発明は、比較的厚手の外筒と、箔からなるハニカム体との拡散接合において、両者の主要成分の含有量に上記の差を有しているため、相互拡散が促進され、成分差のない場合と同一条件での拡散接合で、接合強度がより向上したメタル担体となる。

【0036】Cr含有量のみが差を有する場合は、1.0%以上の差で、接合強度に明瞭な効果が現れ、差が増す程、接合強度が高くなる。Al含有量のみが差を有する場合は、0.5%以上の差で、上記Crの場合と同様、接合強度に明瞭な効果が現れ、差が増す程、接合強度が高くなる。また、CrとAlの双方が差を有すると、効果がより向上するが、各成分差は上記のとおりでよい。なお、Cr、Alとも、ハニカム体の方を含有量大としたのは、高温の排ガスに接してより高温になるからである。

【0037】また、第1発明および第2発明において、中間筒を有する場合、Cr含有量とAl含有量の一方または双方が、外筒を構成するステンレス鋼よりも中間筒を構成するステンレス鋼の方が大であり、かつ中間筒を構成するステンレス鋼よりもハニカム体を構成するステンレス鋼の方が大であり、該含有量の差は、重量%にて、Crについては1.0%以上、Alについては0.5%以上であることが好ましい。効果および各成分差の限定理由は上記のとおりである。また、Cr、Alとも、ハニカム体を構成するステンレス鋼を含有量最大とし、外筒を最小としたのは、ハニカム体が最も高温となり、つぎに中間筒、そのつぎが外筒の順となるからである。

【0038】なお、上記において、Cr含有量およびAl含有量の差は、拡散接合促進の観点からは大きい方がよく、上限については特に限定の必要はない。しかし、メタル担体としての耐食性、耐酸化性および耐熱疲労性、材料の製造性の観点から、使用環境に応じて、前述のように、ハニカム体はCr含有量11~30%およびAl含有量1~6%の範囲とし、外筒と中間筒はCr含有量11~30%およびAl含有量0~6%の範囲とするので、含有量の差の上限は、Crについては19%、Alについては6%となる。

【0039】つぎに、第3発明は、第1発明または第2発明のメタル担体の製造に際し、平箔と波箔を重ねて渦巻状に巻回し、または交互に積層してハニカム体を形成し、該ハニカム体を外筒に嵌入し、真空度 9×10^{-4} Torr



以下の高真空中で拡散接合する製造方法である。ハニカム体の平箔と波箔は接合しない状態で外筒に嵌入し、上記高真空中で高温加熱することにより、外筒とハニカム体、およびハニカム体の平箔と波箔の各接触部が拡散接合され、十分な接合強度が得られる。真空度が上記 9×10^{-4} Torrを超えた低真空中では、各接触部に Al_2O_3 皮膜が生成して、相互拡散が阻害されるおそれがある。加熱条件としては、1250~1300℃、60~120分とすることができる。

10 【0040】また、第3発明において、ハニカム体と外筒の間に、フェライト系ステンレス鋼からなる中間筒を嵌入し、真空度 9×10^{-4} Torr以下の高真空中で拡散接合することもできる。この場合も、ハニカム体の平箔と波箔は接合しない状態とし、中間筒、外筒を嵌合させ、上記高真空中で高温加熱することにより、外筒と中間筒、中間筒とハニカム体、およびハニカム体の平箔と波箔の各接触部が拡散接合され、十分な接合強度が得られる。

20 【0041】さらに、第3発明において、ハニカム体と外筒、あるいはさらに中間筒を構成するステンレス鋼の、Cr含有量とAl含有量の一方または双方が、上記第1発明および第2発明の好ましい態様と同様の差を有したものとすることができる。これにより、拡散接合後の接合強度がより強固なものとなる。

30 【0042】つぎに、第4発明は、第1発明または第2発明のメタル担体の製造に際し、平箔と波箔の表面粗さを、平均粗さ(Ra)で0.001 μm 以上0.2 μm 以下とし、該平箔と該波箔を重ねて渦巻状に巻回し、または交互に積層してハニカム体を形成し、該ハニカム体を外筒に嵌入して拡散接合する製造方法である。ハニカム体の平箔と波箔は接合しない状態で外筒に嵌入し、平箔と波箔、またハニカム体と外筒を同時に拡散接合する。

40 【0043】一般に、拡散接合においては、接合すべき材料同士が密着している必要があり、かつ接触部には加熱中も面圧が加わるよう、加圧装置あるいはウエイトが使用される。しかし、メタル担体の場合は、その構造の特異性により、外部から面圧を付与することが困難であるため、図2のようなハニカム体巻回時に平箔5に付与される限られた張力のバックテンションや、ハニカム体を外筒に嵌入した後の縮径により得られる比較的小さな面圧、あるいは中間筒の嵌入により付与される面圧のものとで拡散接合を実施する必要がある。

50 【0044】本発明者らは、このような比較的小さな面圧下での拡散接合性を向上させる方法を探索した結果、接合界面における平箔および波箔の表面粗さを小さくすることが有効であることを知見した。実験の結果、平箔および波箔の平均粗さ(Ra)を0.2 μm 以下にすると、極めて容易に良好な拡散接合部が得られた。そして、Raを0.001 μm 未満に平滑化しても、拡散接



合性に与える影響は飽和した。なお、外筒内面の表面粗さを、 R_a で $0.001\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることにより、ハニカム体と外筒の拡散接合性が同様に向上することを確認した。したがって、第4発明は、上記のように表面粗さを限定した。

【0045】第4発明において、図6に示すように、平箔5と波箔6の接触幅14が $30\mu\text{m}$ 以上となる波形状の波箔を用いることが好ましい。このような波箔を使用することにより、平箔と波箔の接触面積が増大し、拡散接合性がより向上する。この場合、波箔6の形状は台形状とし、コルゲート加工時に、歯車ロールの歯形を変える等により形成することができる。

【0046】また、第4発明において、ハニカム体と外筒の間に、フェライト系ステンレス鋼からなる中間筒を嵌入することもできる。この場合も、ハニカム体の平箔と波箔は接合しないで中間筒、外筒を嵌合させ、外筒と中間筒、中間筒とハニカム体、およびハニカム体の平箔と波箔の各接触部が拡散接合され、十分な接合強度が得られる。なお、中間筒の内外面の表面粗さを、 R_a で $0.001\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることにより、中間筒とハニカム体および外筒との拡散接合性がより向上する。

【0047】さらに、第4発明において、ハニカム体と外筒、あるいはさらに中間筒を構成するステンレス鋼の、Cr含有量とAl含有量の一方または双方が、上記第1発明および第2発明の好ましい態様と同様の差を有したものとすることができる。これにより、拡散接合後の接合強度がより強固なものとなる。

【0048】以上述べた本発明の第1発明および第2発明の触媒用メタル担体、および、第3発明および第4発明により製造された触媒用メタル担体は、ハニカム体のステンレス鋼箔表面に、活性アルミナ等の耐熱多孔質層（ウォッシュコート層）を形成し、該層にPt等の貴金属からなる触媒を担持させ、内燃機関の排ガス経路に装着される。

*【0049】

【実施例】

【実施例1】第1発明および第2発明の例として、表1の成分からなる各Fe-Cr-Al系フェライト系ステンレス鋼の冷延板から $50\mu\text{m}$ 厚の帯状平箔を製造し、該平箔の一部をコルゲート加工して波箔を製造した。得られた平箔と波箔を、図2のように重ねて巻回し、直径 80mm 、長さ 120mm のハニカム体を形成した。また、表2のAの組成の冷延板の板厚 1.5mm 材からシーム溶接管を製造し、外径 83mm 、肉厚 1.5mm 、長さ 120mm の外筒を形成した。

【0050】外筒内に上記ハニカム体を嵌入し、真空加熱炉に装入して、 $3\times 10^{-4}\text{Torr}$ の真空度を保ちつつ、 1250°C で90分加熱保定し、外筒とハニカム体の最外周、およびハニカム体の平箔と波箔を拡散接合した。拡散接合したメタル担体の接合強度を調べるため、図7(a)に示すように、厚さ 20mm の円盤状の試験片11を6個切出した。10は切断面である。そして、図7(b)のように、試験片11の外筒2の部分の円筒状の受け台13に載置し、ハニカム体1の部分に上方から段付きポンチ12を押し当て、接合部が破断するときの荷重（押抜き荷重）を測定した。

【0051】各メタル担体の、6個の試験片についての押抜き荷重の平均値を表1に示す。本発明例は、いずれも押抜き荷重が高く、優れた接合強度を有している。なお、この押抜き荷重が 350kg 以上あれば、実際の排ガス経路に装着し、使用したときの損傷に対して、問題ないことを確認している。比較例のNo.25およびNo.26は、(1)式が不成立であるため、またNo.27およびNo.28は、REM添加で(2)式が不成立であるため、押抜き荷重が低く、所要の接合強度が得られていない。

【0052】

【表1】

【表1-1】

区分	箱 No	化 学 成 分 (wt%)					
		Cr	Al	C	N	S	O
第1 発明 例	1	11.2	5.98	0.005	0.023	0.001	0.001
	2	11.0	5.47	0.045	0.007	0.003	0.002
	3	15.3	5.52	0.030	0.009	0.002	0.001
	4	15.2	4.45	0.004	0.012	0.008	0.001
	5	18.1	3.11	0.021	0.009	0.005	0.004
	6	18.1	3.52	0.033	0.006	0.004	0.005
	7	20.0	3.57	0.010	0.011	0.005	0.004
	8	20.1	4.93	0.007	0.022	0.005	0.005
	9	25.2	3.34	0.012	0.015	0.004	0.006
	10	25.1	4.21	0.011	0.010	0.006	0.002
	11	29.8	2.03	0.009	0.014	0.005	0.004
	12	30.0	1.59	0.011	0.009	0.004	0.006
第2 発明 例	13	11.2	5.91	0.006	0.032	0.001	0.001
	14	11.3	5.39	0.055	0.010	0.002	0.001
	15	15.7	5.44	0.046	0.013	0.001	0.002
	16	16.2	4.30	0.017	0.011	0.006	0.002
	17	17.9	3.01	0.009	0.029	0.004	0.005
	18	18.1	3.42	0.039	0.009	0.005	0.005
	19	20.0	3.46	0.021	0.013	0.004	0.005
	20	19.8	4.82	0.011	0.031	0.005	0.005
	21	24.9	3.28	0.010	0.020	0.004	0.006
	22	25.3	4.18	0.022	0.011	0.006	0.002
	23	28.9	1.93	0.019	0.012	0.006	0.004
	24	29.8	1.46	0.020	0.015	0.003	0.006
比 較 例	25	15.2	4.43	0.005	0.007	0.005	0.004
	26	18.1	3.05	0.007	0.010	0.002	0.001
	27	20.2	5.31	0.005	0.006	0.001	0.001
	28	22.0	5.05	0.006	0.008	0.002	0.001

【0053】

【表2】

[表1-2]

区分	No.	化学成分 (wt%)			(1)式	(2)式	押抜き荷重 (kg)
		Ti	Nb	REM			
第1 発明 例	1	0.15	—	—	成立	—	405
	2	0.14	0.20	—	成立	—	440
	3	0.20	—	—	成立	—	408
	4	0.12	—	—	成立	—	445
	5	0.10	0.16	—	成立	—	500
	6	0.20	—	—	成立	—	525
	7	0.14	—	—	成立	—	485
	8	—	0.31	—	成立	—	447
	9	0.10	0.11	—	成立	—	510
	10	—	0.25	—	成立	—	475
	11	0.15	—	—	成立	—	450
	12	—	0.23	—	成立	—	630
第2 発明 例	13	—	0.31	0.03	—	成立	413
	14	0.10	0.20	0.08	—	成立	520
	15	0.14	0.20	0.05	—	成立	450
	16	0.15	—	0.12	—	成立	440
	17	0.16	—	0.07	—	成立	480
	18	0.05	0.31	0.05	—	成立	540
	19	—	0.25	0.03	—	成立	580
	20	0.07	0.22	0.16	—	成立	450
	21	—	0.23	0.08	—	成立	570
	22	—	0.28	0.04	—	成立	510
	23	0.15	—	0.09	—	成立	560
	24	0.16	—	0.11	—	成立	625
比 較 例	25	0.15	0.10	—	不成立	—	120
	26	0.31	—	—	不成立	—	50
	27	—	0.30	0.07	—	不成立	60
	28	0.05	0.15	0.03	—	不成立	180

【0054】[実施例2] 第1発明の好ましい例として、表1の No. 5および No. 7について、中間筒を嵌入了したメタル担体を製造した。中間筒は、外径81mm、肉厚0.5mmで、図4(a)の展開図に示すような切込み9を入れたものとし、外径84mm、肉厚1.5mmの外筒とハニカム体の間に嵌入了した。その他の条件は上記実施例1と同様であり、実施例1と同様の条件で拡散接合し、押抜き荷重を測定した。その結果、No. 5は600kg、No. 7は620kgであり、中間筒により、接合強度が向上した。また、図4(b)および(c)のような切込みを入れたものも同様の効果があり、図4(d)のような切込みを入れたものは、やや劣るものの効果が認められた。

【0055】[実施例3] 第1発明および第2発明の別の好ましい例として、表1に示すハニカム体用材のうちの5種類 (No. 4、No. 6、No. 17、No. 21、No. 25) のものと、表2に示す6種類のステンレス鋼を組

* 合わせて、表3に示す9種類のメタル担体を製造した。表3の記号イ〜ニ、ト、チは上記実施例1と同様の条件で、記号ホ、ヘ、リは実施例2と同様の条件で製造した。表2の各ステンレス鋼は、いずれも第1発明の範囲の成分である。

40 【0056】各メタル担体の押抜き荷重を表3に示す。本発明例の記号イは、Al含有量が外筒よりハニカム体の方が大であり (外筒はAl無添加)、その差が0.5%以上あるため、Cr含有量には差がないが、比較例の記号チより押抜き荷重が高い。本発明例の記号ロ〜ニは、Cr含有量およびAl含有量が、外筒よりもハニカム体の方が大であり (外筒はいずれもAl無添加)、その差がCrで1.0%以上、Alで0.5%以上あるため、いずれも、比較例の記号チより押抜き荷重が高い。

【0057】比較例の記号トは、外筒に(1)式不成立の表1 No. 25からなるステンレス鋼を採用したため、また、ハニカム体と外筒のCr含有量が同じであり、A

l含有量は異なるが、差が0.5%未満であるため、押抜き荷重が低い。比較例の記号チは、第1発明の条件を満たしているので、押抜き荷重が410kgと高いが、CrおよびAlの双方とも、ハニカム体と外筒で含有量に差がないので、本発明例の記号イ〜ニよりも低い。

【0058】本発明例の記号ホおよびへは、中間筒を有するものである。記号ホは、Cr含有量およびAl含有量が、外筒より中間筒の方が、また中間筒よりハニカム体の方が大であり、その差がいずれもCrで1.0%以上、Alで0.5%以上あるため、押抜き荷重が高い。 * 10

【表2】

鋼記号	化 学 成 分 (wt%)							
	Cr	Al	C	N	S	O	Ti	Nb
A	11.2	0.15	0.007	0.009	0.006	0.003	0.12	—
B	15.1	1.03	0.010	0.010	0.005	0.004	0.14	—
C	16.4	0.14	0.009	0.012	0.004	0.009	0.15	—
D	18.3	0.02	0.015	0.012	0.007	0.003	0.10	—
E	17.0	0.06	0.007	0.011	0.005	0.005	—	0.25
F	19.1	0.05	0.011	0.013	0.006	0.003	—	0.29

【0060】

【表4】

【表3】

区分	組合せ 記号	各 部 材 の 箔 材 ・ 鋼 記 号 と 主 要 成 分			押抜き荷重 (kg)
		ハニカム体	中間筒	外 筒	
本 発 明 例	イ	6 (18Cr-3.5Al)	—	D (18Cr-0.1Ti)	525
	ロ	8 (")	—	C (18Cr-0.15Ti)	535
	ハ	21 (25Cr-3.3Al)	—	E (17Cr-0.3Nb)	580
	ニ	21 (")	—	F (19Cr-0.3Nb)	570
	ホ	6 (18Cr-3.5Al)	B (15Cr-1 Al)	A (11Cr-0.1Ti)	625
	へ	21 (25Cr-3.3Al)	E (17Cr-0.3Nb)	A (")	650
比 較 例	ト	4 (15Cr-4.5Al)	—	25 (15Cr-4.4Al)	40
	チ	17 (18Cr-3 Al)	—	17 (18Cr-3 Al)	410
	リ	25 (15Cr-4.4Al)	B (15Cr-1 Al)	B (15Cr-1 Al)	50

【0061】【実施例4】第3発明の例として、表3に示す記号イ、ロ、ハ、ニ、ホの5種類のメタル担体を製造するにあたり、拡散接合における真空度を変化させた。すなわち、箔が接合されていないハニカム体を外筒に嵌入し（イ〜ニ）、また、ハニカム体と外筒の間に中間筒を嵌合させ（ホ）、真空加熱炉に装入して拡散接合した。炉内の真空度は、 3×10^{-3} Torr、 9×10^{-4} Torr、 3×10^{-4} Torr、 1×10^{-4} Torrの4水準、加熱条

* 記号へは、中間筒と外筒のAl含有量の差が0.09と小さいが、Crの差が1.0%以上あり、かつハニカム体と中間筒の差がCrで1.0%以上、Alで0.5%以上あるので、押抜き荷重が高い。これに対して、比較例の記号リは、中間筒を有するが、ハニカム体に（1）式不成立の表1 No. 25からなるステンレス鋼を採用したため、また、中間筒と外筒のCr含有量およびAl含有量に差がないため、押抜き荷重が低い。

【0059】

【表3】

※件は、いずれも1250℃で90分加熱保定とした。接合後の各メタル担体の押抜き荷重は、表4に示すとおり、真空度が比較例の 3×10^{-3} Torrでは、低い値であったが、本発明例の 9×10^{-4} Torr以下では、いずれも十分高い値であった。

【0062】

【表5】

〔表4〕

組合せ 記号	本 発 明 例				比較例
	真 空 度 (Torr)				
	1×10^{-4}	3×10^{-4}	9×10^{-4}	3×10^{-3}	
	押 抜 き 荷 重 (kg)				
イ	560	525	420	70	
ロ	570	535	430	140	
ハ	610	580	470	170	
ニ	600	570	460	150	
ホ	650	625	520	210	

【0063】〔実施例5〕 第4発明の例として、平箔および波箔の表面粗さを変化させ、かつ平箔と波箔の接触幅を変化させてメタル担体を製造した。表1 No. 8

(20Cr-5Al-0.3Nb)の組成からなる、50 μ m厚の平箔および波箔を、図2のように重ね、平箔5に12kgfのバックテンションをかけながら、渦巻状に巻回して、外径80mm、長さ120mmのハニカム体を形成した。

【0064】巻回前の平箔および波箔の表面粗さを、平均粗さ(Ra)で0.001 μ m、0.01 μ m、0.1 μ m、0.2 μ m、0.3 μ mの5水準とし、また、巻回後の両箔の、図6に示す接触幅14を、20 μ m、30 μ m、50 μ m、200 μ mの4水準とした。接触幅は、平箔を歯車ロールでコルゲート加工して波箔を形成する際、歯車ロールの歯形を変え、波形状の異なる波箔を形成することで変化させた。

【0065】また、表2のA(11Cr-0.1Ti)の組成の1.5mm厚の冷延材からシーム溶接管を製造し、外径83mm、肉厚1.5mm、長さ120mmの外筒を *

* 形成した。そして、外筒内にハニカム体を嵌入し、真空加熱炉に装入して、 3×10^{-4} Torrの真空度を保ちつつ、1250℃で90分加熱保持し、外筒とハニカム体の最外周、およびハニカム体の平箔と波箔を拡散接合した。

【0066】得られた各メタル担体について、外筒の軸直交面で切断し切り出した試験片を樹脂に埋め込み、該軸直交面を研磨したのち、ハニカム体の外周から20層分の各接点を観察し、拡散接合率を求めた。拡散接合率は、接合点数/全接点数である。結果は、表5に示すように、表面粗さ0.2 μ m以下、接触幅30 μ m以上の領域で、拡散接合率が0.60以上であった。そして、この領域のメタル担体を、ガソリンエンジンの排気系に搭載し、1サイクル;加熱900℃×10分+冷却室温×10分の耐久試験を900サイクル実施したところ、全て合格であった。

【0067】

〔表6〕

〔表5〕

接触幅 μ m	表 面 粗 さ Ra (μ m)				
	0.001	0.01	0.1	0.2	0.3
	拡 散 接 合 率				
200	0.98	0.96	0.95	0.87	0.55
50	0.93	0.89	0.85	0.74	0.50
30	0.82	0.73	0.70	0.65	0.30
20	0.55	0.48	0.44	0.30	0.20

【0068】

【発明の効果】本発明の触媒用メタル担体は、ハニカム体の平箔と波箔、外筒とハニカム体の各接触部がいずれも拡散接合により強固に接合されている。従来、メタル担体における拡散接合は、生産性を阻害しない範囲では、十分な接合強度が得られない場合があるため、一部ろう付け接合が行われていたが、本発明によれば、拡散

※接合のみで強固な安定した接合強度が得られる。したがって、ハニカム体の平箔と波箔、およびハニカム体の最外層と外筒等の各接触部を、拡散接合により同時に接合することで、製造工程が簡易化し、かつろう材等の材料費や工程費が節減される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明メタル担体の構造例を示す斜視図であ

※50

る。

【図2】本発明メタル担体におけるハニカム体の製造例を示す斜視図である。

【図3】本発明メタル担体におけるハニカム体の構造例を示す正面図である。

【図4】本発明メタル担体における中間筒の構造例を示す展開図である。

【図5】本発明メタル担体において中間筒を嵌入した例を示す縦割り斜視図である。

【図6】本発明法における平箔と波箔の接触状態を示す部分拡大正面図である。

*

*【図7】実施例における接合強度の測定方法を示す説明図である。

【符号の説明】

1…ハニカム体

3…ステンレス鋼箔

5…平箔

7…軸

9…切込み

11…試験片

13…受け台

2…外筒

4…通気孔

6…波箔

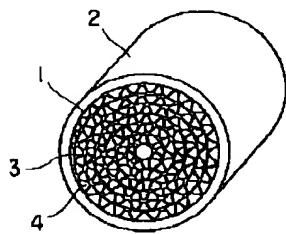
8…中間筒

10…切断面

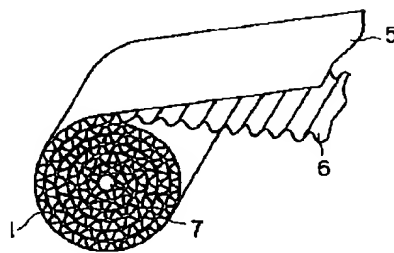
12…段付きポンチ

14…接触幅

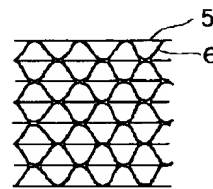
【図1】



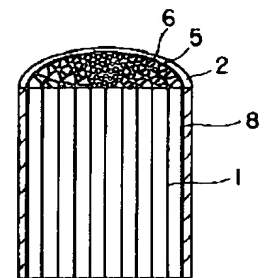
【図2】



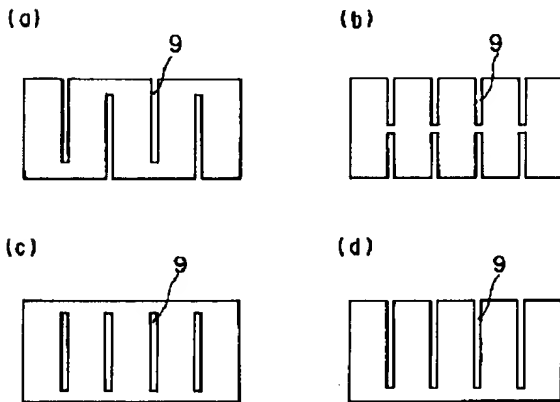
【図3】



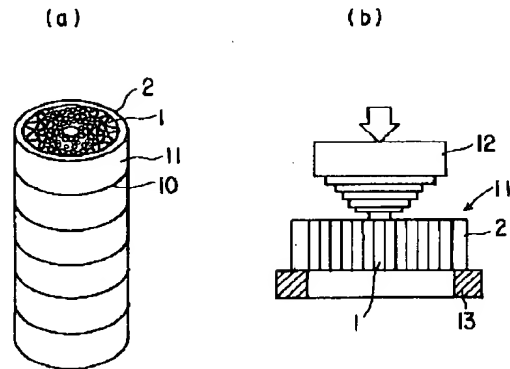
【図5】



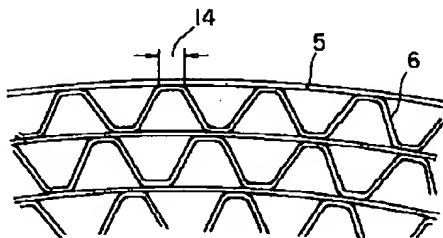
【図4】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
F O 1 N 3/28	3 0 1		F O 1 N 3/28	3 0 1 P
(72) 発明者 深谷 益啓			(72) 発明者 糟谷 雅幸	
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式			愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株	
会社技術開発本部内			式会社名古屋製鐵所内	